

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-065120

(43)Date of publication of application : 05.03.1999

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

(21)Application number : 09-233255

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 15.08.1997

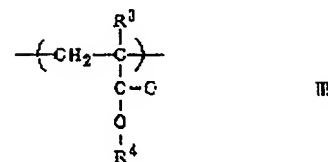
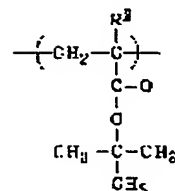
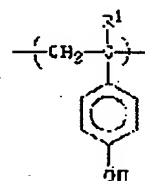
(72)Inventor : IKEMURA TOSHIKI  
KOBAYASHI HIDEKAZU  
TANABE TAKAYOSHI  
IWANAGA SHINICHIRO

## (54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a radiation sensitive resin composition capable of effectively responding to various kinds of radiations and forming a pattern high in resolution and responding to many uses by incorporating a copolymer having specified repeating units and solubilizable in alkali by an acid and a radiation-sensitive acid generator.

**SOLUTION:** This composition contains the radiation-sensitive acid generator and the copolymer solubilizable in alkali by an acid and having 3 kinds of repeating units each represented by formulae I-III in which each of R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> is an H atom or a methyl group; and R<sup>4</sup> is a ≥7 C univalent alicyclic group, preferably, having 7-15 C. The content of the repeating units of formula I and that of the repeating units of formula II and that of the repeating units of formula III in the total repeating units are usually 10-75 mol.% and usually 10-70 mol.% and usually 5-50 mol.%, respectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.09.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3627465

[Date of registration] 17.12.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-65120

(43)公開日 平成11年(1999)3月5日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 F 7/039  
7/004  
H 0 1 L 21/027

識別記号  
6 0 1  
5 0 3

F I  
G 0 3 F 7/039  
7/004  
H 0 1 L 21/30

6 0 1  
5 0 3 A  
5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平9-233255  
(22)出願日 平成9年(1997)8月15日

(71)出願人 000004178  
ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号  
(72)発明者 池邑 俊昭  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(72)発明者 小林 英一  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(72)発明者 田辺 隆喜  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内  
(74)代理人 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57)【要約】

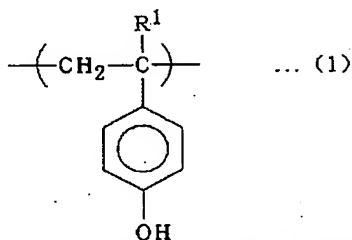
【課題】 各種放射線に有効に感応し、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 感放射線性樹脂組成物は、(A) p-ヒドロキシ(α-メチル)スチレンに由来する繰返し単位、(メタ)アクリル酸 t-ブチルに由来する繰返し単位および(メタ)アクリル酸イソボルニルで代表される繰返し単位の3種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および(B)感放射線性酸発生剤を含有する。

## 【特許請求の範囲】

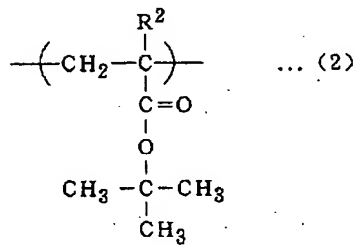
【請求項1】 (A) 下記一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)で表される3種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

## 【化1】



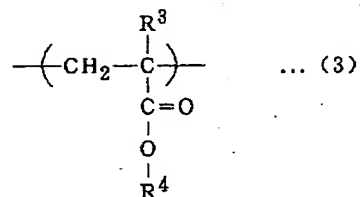
【一般式(1)において、R<sup>1</sup>は水素原子またはメチル基を示す。】

## 【化2】



【一般式(2)において、R<sup>2</sup>は水素原子またはメチル基を示す。】

## 【化3】



【一般式(3)において、R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>4</sup>は炭素数が7以上の脂環式骨格を有する1価の基を示す。】

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、紫外線、遠紫外線、X線あるいは荷電粒子線の如き各種放射線を使用する微細加工に好適なレジストとして有用な感放射線性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、集積回路のより高い集積度を得るために、リソグラフィにおけるデザインルールの微細化が急速に進行しており、近年では、線幅0.5μm以下の高精度の微細加工を安定して行なうことができるリ

ソグラフィプロセスの開発が強く推し進められている。しかしながら、従来の可視光線(波長700~400nm)や近紫外線(波長400~300nm)を用いる方法では、このような微細パターンを高精度に形成することが困難であり、そのため、より幅広い焦点深度を達成でき、デザインルールの微細化に有効な短波長(波長300nm以下)の放射線を用いるリソグラフィプロセスが提案されている。このような短波長の放射線を用いるリソグラフィプロセスとしては、例えば、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)等の遠紫外線や、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を使用する方法が提案されている。そして、これらの短波長の放射線に対応する高解像度レジストとして、インターナショナル・ビジネス・マシーン(IBM)社により「化学増幅型レジスト」が提唱され、現在、この化学増幅型レジストの改良が精力的に進められている。化学増幅型レジストは、それに含有される感放射線性酸発生剤への放射線の照射(以下、「露光」という。)により酸を発生させ、この酸の触媒作用により、レジスト被膜中で化学反応(例えば、極性の変化、化学結合の開裂、架橋反応等)を生じさせ、現像液に対する溶解性が露光部において変化する現象を利用して、パターンを形成するものである。そして、従来の化学増幅型レジストのうち比較的良好なレジスト性能を示すものに、樹脂成分として、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をt-ブチルエステル基やt-ブトキシカルボニル基で保護した樹脂(特公平2-27660号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をケタール基で保護した樹脂(特開平7-140666号公報参照)、アルカリ可溶性樹脂中のアルカリ親和性基をアセタール基で保護した樹脂(特開平2-161436号公報および特開平5-249682号公報参照)を使用したレジストが知られている。しかしながら、これらの化学増幅型レジストにはそれぞれ固有の問題があり、特に設計寸法0.25μm以下の微細加工への実用化に際して種々の困難を伴うことが指摘されている。即ち、今日知られている種々の化学増幅型レジストは用途が細分化されており、ライン・アンド・スペースパターンや孤立パターンでは一般に良好な形状で解像することができるが、コンタクトホールとしては解像度が不十分であるという問題があった。また近年、マルチメディアの普及により、デバイスの設計が多様化しており、さらにデバイス価格の急激な下落による製造コストの削減という意味からも、通常のライン・アンド・スペースパターンのみならず、孤立パターンおよびコンタクトホールの何れにも良好な形状で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型レジストの開発が強く求められるようになってきた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような

状況に鑑み、化学増幅型レジストの構成成分についてさらに詳細に検討した結果見いだされたものであって、その課題は、各種放射線に有効に感応し、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能な化学増幅型ポジ型レジストとして有用な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 下記一般式(1)、一般式(2)および一般式(3)で表される3種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体、および(B) 感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物、

【0005】

【化1】

【0006】〔一般式(1)において、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0007】

【化2】

【0008】〔一般式(2)において、 $R^2$  は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0009】

【化3】

【0010】〔一般式(3)において、 $R^3$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^4$  は炭素数が7以上の脂環式骨格を有する1価の基を示す。〕によって達成される。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

#### (A) 共重合体

本発明において使用される(A) 共重合体は、前記一般式(1)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(1)」という。)、前記一般式(2)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(2)」という。))および前記一般式(3)で表される繰返し単位(以下、「繰返し単位(3)」という。)の3種の繰返し単位を有する、酸の存在下でアルカリ可溶性となる共重合体からなる。繰返し単位(1)は、 $R^1$  が水素原子である単位および $R^1$  がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。(A) 共重合体における繰返し単位(1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~75モル%、好ましくは20~70モル%、さらに好ましくは40~70モル%である。この場合、繰返し単位(1)の含有率が10モル%未満では、基板との接着性が低下し、レジストパターンが剥がれる可能性があり、一方75モル%を超えると、露光部と非露光部とのアルカリ現像液に対する溶解速度の差が小さくなり、解像度が低下する傾向がある。

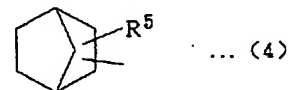
【0012】次に、繰返し単位(2)は、 $R^2$  が水素原

子である単位および $R^2$  がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。(A) 共重合体における繰返し単位(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10~70モル%、好ましくは15~60モル%、さらに好ましくは20~50モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が10モル%未満では、露光部のアルカリ現像液に対する溶解速度が低下して、パターン形成が困難となるおそれがあり、一方70モル%を超えると、(A) 共重合体中のベンゼン環の量が不足し、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

【0013】次に、繰返し単位(3)は、 $R^3$  が水素原子である単位および $R^3$  がメチル基である単位の何れか一方のみからなることができ、またこれらの単位が混在することができる。また、繰返し単位(3)において、 $R^4$  としては、炭素数が7~15の脂環式骨格を有する1価の基が好ましく、このような好ましい脂環式骨格を有する1価の基としては、例えば、下記式(4)~(23)で表される基等を挙げることができる。

【0014】

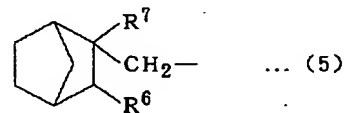
【化4】



【0015】〔式(4)において、 $R^5$  は水素原子またはメチル基を示す。〕

【0016】

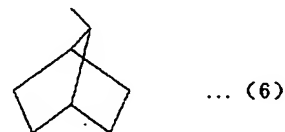
【化5】



【0017】〔式(5)において、 $R^6$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^7$  は水素原子またはヒドロキシメチル基を示す。〕

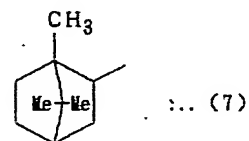
【0018】

【化6】



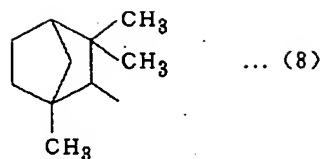
【0019】

【化7】

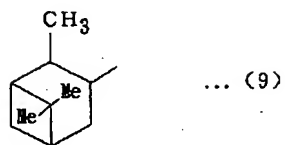


(注) Meは $CH_3$ を示す(以下、同様)。

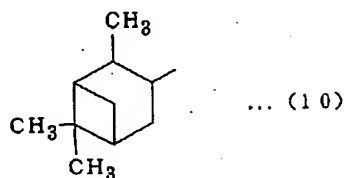
【0020】  
【化8】



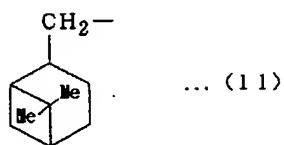
【0021】  
【化9】



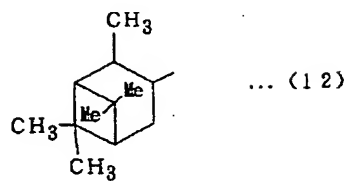
【0022】  
【化10】



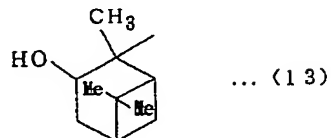
【0023】  
【化11】



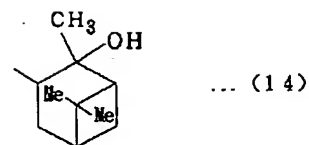
【0024】  
【化12】



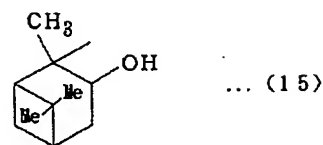
【0025】  
【化13】



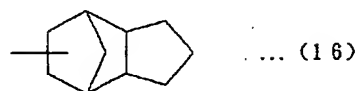
【0026】  
【化14】



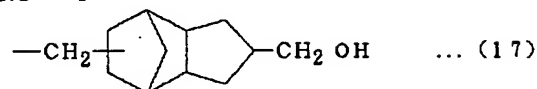
【0027】  
【化15】



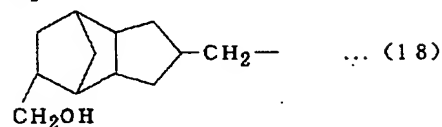
【0028】  
【化16】



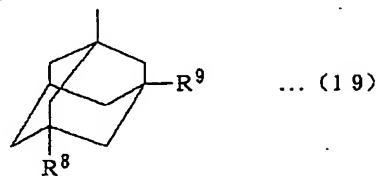
【0029】  
【化17】



【0030】  
【化18】

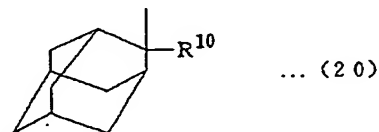


【0031】  
【化19】



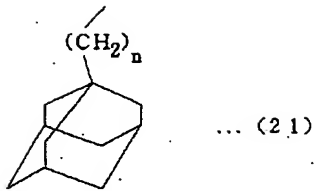
【0032】〔式(19)において、R<sup>8</sup> および R<sup>9</sup> は相互に独立に水素原子またはメチル基を示す。〕

【0033】  
【化20】



【0034】〔式(20)において、R<sup>10</sup>は水素原子またはメチル基を示す。〕

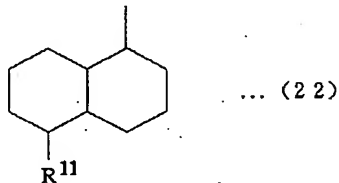
【0035】  
【化21】



【0036】〔式(21)において、 $n$ は1または2である。〕

【0037】

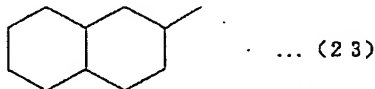
【化22】



【0038】〔式(22)において、 $R^{11}$ は水素原子または水酸基を示す。〕

【0039】

【化23】



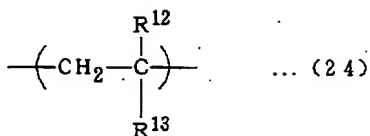
【0040】これらの炭素数が7以上の脂環式骨格を有する1価の基のうち、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基、アダマンチルメチル基、トリシクロ[5.2.1.0]デカニル基等が好ましい。繰返し単位(3)を与える単量体は、例えば、炭素数が7以上の脂環式骨格を有する1価のアルコール類を乾燥塩化メチレン溶媒に溶解した溶液に、塩基(例えば、ピリジン)の存在下、(メタ)アクリル酸クロライドを氷点下で滴下したのち、室温で約1時間反応させることにより得ることができる。(A)共重合体における繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5~50モル%、好ましくは5~40モル%、さらに好ましくは5~30モル%である。この場合、繰返し単位(3)の含有率が5モル%未満では、本発明の感放射線性樹脂組成物の特徴であるライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホール兼用の性能が十分発揮できないおそれがあり、一方50モル%を超えると、(A)共重合体中のベンゼン環の量が不足し、ドライエッチング耐性が低下する傾向がある。

【0041】さらに、(A)共重合体は、場合により他の繰返し単位を有することもできる。このような他の繰返し単位を与える単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メチル- $\alpha$ -メチルスチレン等の( $\alpha$ -メチル)スチレン類； $o$ -ヒドロキシスチレン、 $o$ - $t$ -ブトキシスチレン、 $o$ -1-メトキシエトキシスチレン、 $o$ -1-エトキシ

エトキシスチレン、 $o$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ - $t$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -1-メトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -1-エトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等の $o$ -ヒドロキシ( $\alpha$ -メチル)スチレンまたはその誘導体； $m$ -ヒドロキシスチレン、 $m$ - $t$ -ブトキシスチレン、 $m$ -1-メトキシエトキシスチレン、 $m$ -1-エトキシエトキシスチレン、 $m$ -ヒドロキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ - $t$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -1-メトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -1-エトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等の $m$ -ヒドロキシ( $\alpha$ -メチル)スチレンまたはその誘導体； $p$ - $t$ -ブトキシスチレン、 $p$ -1-メトキシエトキシスチレン、 $p$ -1-エトキシエトキシスチレン、 $p$ - $t$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -1-メトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -1-エトキシエトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン等の $p$ -ヒドロキシ( $\alpha$ -メチル)スチレンの誘導体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、 $n$ -プロピルエステル、 $i$ -プロピルエステル、 $n$ -ブチルエステル、 $i$ -ブチルエステル、 $sec$ -ブチルエステル、 $t$ -ブチルエステル(但し、(メタ)アクリル酸 $t$ -ブチルを除く。)、 $n$ -ペンチルエステル、 $n$ -ヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、シクロヘキシルエステル、ベンジルエステル等のエステル類；(メタ)アクリロニトリル、シアン化ビニリデン、クロトンニトリル、けい皮酸ニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、イタコンニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル等の不飽和ニトリル類；(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、けい皮酸アミド、マレインアミド、フマルアミド、イタコンアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド等の不飽和アミド類；マレイミド、 $N$ -フェニルマレイミド等の不飽和イミド類；(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコール類や、ビニルアニリン類、ビニルピリジン類、 $N$ -ビニル- $\epsilon$ -カプロラクタム、 $N$ -ビニルピロリドン、 $N$ -ビニルイミダゾール、 $N$ -ビニルカルバゾール等の他のビニル化合物を挙げることができる。これらの他の単量体のうち、下記一般式(24)で表される繰返し単位を与える単量体が好ましい。

【0042】

【化24】



【0043】〔一般式(24)において、R<sup>12</sup>は水素原子またはメチル基を示し、R<sup>13</sup>は水素原子、シアノ基、下記式

【0044】

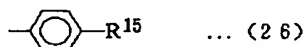
【化25】



【0045】〔但し、R<sup>14</sup>は炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基(但し、t-ブチル基を除く。)を示す。〕で表される基または下記式

【0046】

【化26】



【0047】〔但し、R<sup>15</sup>は水素原子、t-ブトキシ基もしくは1-エトキシエトキシ基を示す。〕で表される基を示す。〕

他の繰返し単位を与える特に好ましい単量体は、スチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-1-エトキシエトキシスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル等である。前記他の繰返し単位を与える単量体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

(A)共重合体における他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、一般に40重量%以下であるが、5~30重量%の範囲が好ましい場合がある。

【0048】(A)共重合体は、例えば、(イ)p-ヒドロキシ(α-メチル)スチレンと(メタ)アクリル酸t-ブチルと一般式(3)に対応する(メタ)アクリル酸エスエルとを、直接共重合する方法、(ロ)p-アセトキシ(α-メチル)スチレンと(メタ)アクリル酸t-ブチルと一般式(3)に対応する(メタ)アクリル酸エスエルとを共重合したのち、塩基性条件下で、共重合体中のp-アセトキシ(α-メチル)スチレン単位のアセトキシ基の少なくとも一部を、加水分解反応および/または加溶媒分解反応を行う方法等により製造することができる。前記(イ)または(ロ)の方法における重合は、ラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて分子量調節剤を添加して、塊状重合、溶液重合、沈殿重合、乳化重合、懸濁重合、塊状-懸濁重合等の適宜の方法により実施することができる。前記ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビスイソブチロニトリル、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等を挙

げることができる。これらのラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記分子量調節剤としては、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸、チオプロピオン酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン類や、ターピノール、α-メチルスチレンダイマー等を挙げることができる。これらの分子量調節剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0049】(A)共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000~100,000、好ましくは3,000~40,000、さらに好ましくは3,000~30,000である。この場合、(A)共重合体のMwが1,000未満では、レジストとしての感度、耐熱性等が低下する傾向があり、一方100,000を超えると、現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、(A)共重合体のMwとゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1.0~5.0、好ましくは1.0~2.0である。本発明において、(A)共重合体は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、(A)共重合体は、本発明の感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布した際の塗膜の均一性を損なわない限り、(A)共重合体との相溶性の良い他の樹脂や低分子化合物をブレンドして使用することができる。この場合、他の樹脂および低分子化合物の合計使用量は、(A)共重合体100重量部に対して、50重量部以下が好ましい。

#### 【0050】(B)感放射線性酸発生剤

本発明において使用される(B)感放射線性酸発生剤(以下、「(B)酸発生剤」という。)は、露光により酸を発生する化合物からなる。(B)酸発生剤としては、例えば、下記する①オニウム塩化合物、②スルホン化合物、③スルホン酸エステル化合物、④スルホンイミド化合物、⑤ジアゾメタン化合物等を挙げることができる。

##### ①オニウム塩化合物

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。オニウム塩化合物の具体例としては、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニ

スルホニイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホンイルオキシ）ナフチルイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）スクシンイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）フタルイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（カンファースルホンイルオキシ）ナフチルイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）スクシンイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）フタルイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）-7-オキサビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（4-メチルフエニルスルホンイルオキシ）ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（4-メチ

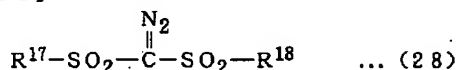
ルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) フタルイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ジフェニルマレイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ) ナフチルイミド等を挙げることができる。

#### 【0054】⑤ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物としては、例えば、下記式(28)で表される化合物を挙げることができる。

【0055】

【化28】



【0056】〔式(28)において、R<sup>17</sup>およびR<sup>18</sup>は相互に独立にアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基等の1価の基を示す。〕

ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(1, 1-ジメチルエチルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げることができる。

【0057】これらの(B)酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン

酸、p-トルエンスルホン酸、10-カンファースルホン酸を発生する化合物が好ましい。このような好ましい

(B)酸発生剤の具体例としては、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムp-トルエンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、4-ヒドロキシフェニル・ベンジル・メチルスルホニウムp-トルエンスルホネート、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)-7-オキサビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げることができる。本発明において、(B)酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0058】(B)酸発生剤の使用量は、(A)共重合体100重量部当たり、通常、0.5~20重量部、好ましくは1~10重量部である。この場合、(B)酸発生剤の使用量が0.5重量部未満では、露光によって発生した酸の触媒作用による化学変化を十分に生起させることが困難となるおそれがあり、また20重量部を超える

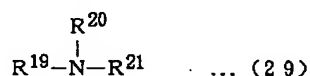
と、組成物を塗布する際に塗布むらが生じたり、現像時に現像残り（スカム）等を発生するおそれがある。

#### 【0059】酸拡散制御剤

本発明においては、露光により（B）酸発生剤から生じた酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域での好ましくない化学反応を抑制する作用等を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を使用することにより、組成物の保存安定性が向上し、またレジストとして、解像度が向上するとともに、露光から露光後の加熱処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れたものとなる。このような酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、その具体例としては、下記式（29）

【0060】

【化29】



【0061】〔式（29）において、R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>およびR<sup>21</sup>は相互に独立に水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。〕で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、同一分子内に窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、窒素原子を3個以上有する重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0062】含窒素化合物（I）としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン等のモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン等のジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリー-n-ペンチルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、トリー-n-ヘプチルアミン、トリー-n-オクチルアミン、トリー-n-ノニルアミン、トリー-n-デシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシル・メチルアミン等のトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。含窒素化合物（II）としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチ

レンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルアミン、2,2-ビス（4-アミノフェニル）プロパン、2-（3-アミノフェニル）-2-（4-アミノフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（4-アミノフェニル）-2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1,4-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔1-（4-アミノフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。含窒素化合物（III）としては、例えば、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。

【0063】前記アミド基含有化合物としては、例えば、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1,1-ジメチルウレア、1,3-ジメチルウレア、1,1,3,3-テトラメチルウレア、1,3-ジフェニルウレア、トリー-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1,4-ジメチルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ〔2.2.2〕オクタン等を挙げることができる。

【0064】これらの含窒素有機化合物のうち、含窒素化合物（I）、含窒素複素環化合物が好ましく、また、含窒素化合物（I）の中では、トリアルキルアミン類が特に好ましく、含窒素複素環化合物の中では、ピリジン類が特に好ましい。前記酸拡散制御剤は、単独または2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の使用量は、（A）共重合体100重量部当たり、通常、15重量部以下、好ましくは0.001~10重量部、さらに好ましくは0.005~5重量部である。この場合、酸拡散制御剤の使用量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の使用量が0.001

重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

#### 【0065】他の添加剤

さらに、本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、界面活性剤、増感剤等の各種の他の添加剤を配合することもできる。前記界面活性剤は、組成物の塗布性やストリーション、レジストとしての現像性を改良する作用を示す。このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレートなどを挙げることができ、市販品としては、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスF171、F173（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）、KP341（信越化学工業（株）製）、ポリフロンN0.75、N0.95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。界面活性剤の配合量は、

(A) 共重合体100重量部当たり、通常、2重量部以下である。前記増感剤は、放射線のエネルギーを吸収して、そのエネルギーを(B) 酸発生剤に伝達することにより、露光による酸の生成量を増加する作用を示すもので、レジストとしての見掛けの感度を向上させる効果を有する。好ましい増感剤の例としては、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類等を挙げることができる。増感剤の配合量は、(A) 共重合体100重量部当たり、通常、50重量部以下である。また、染料および/または顔料を配合することにより、露光部の潜像を可視化させて、露光時のハレーションの影響を緩和でき、接着助剤を配合することにより、基板との接着性をさらに改善することができる。さらに、他の添加剤として、例えば、4-ヒドロキシ-4'-メチルカルコン等のハレーション防止剤、形状改良剤、保存安定化剤、消泡剤等を配合することもできる。

#### 【0066】溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、その使用に際して、全固形分の濃度が、通常、5～50重量%、好ましくは10～40重量%となるように、溶剤に均一に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールジ-n-ブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸i-プロピル等の乳酸エステル類；ギ酸n-アミル、ギ酸i-アミル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸i-ペンチル、プロピオン酸i-プロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸i-ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N-メチルホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類等を挙げることができる。これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用される。

#### 【0067】レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、前述したようにして調製された組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することに

より、レジスト被膜を形成し、場合により予め70～160℃程度の温度で加熱処理（以下、「プレベーク」という。）を行ったのち、所定のマスクパターンを介して露光する。その際に使用される放射線としては、(B)酸発生剤の種類に応じて、例えば、i線（波長365nm）等の紫外線、ArFエキシマレーザー（波長193nm）やKrFエキシマレーザー（波長248nm）等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線あるいは電子線等の荷電粒子線を適宜選択して使用される。また、露光量等の露光条件は、感光放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。本発明においては、レジスト被膜の見掛けの感度を向上させるために、露光後に加熱処理（以下、「ポストベーク」という。）を行うことが好ましい。その加熱条件は、感光放射線性樹脂組成物の配合組成、添加剤の種類等により変わるが、通常、30～200℃、好ましくは50～150℃である。次いで、露光されたレジスト被膜を、アルカリ現像液を用い、通常、10～50℃、現像時間30～200秒の条件で現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。前記アルカリ現像液としては、例えば、アルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジーあるいはトリールアルキルアミン類、モノー、ジーあるいはトリールアルカノールアミン類、複素環式アミン類、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類、コリン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を、通常、1～10重量%、好ましくは1～5重量%の濃度となるように溶解したアルカリ性水溶液が使用される。また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、例えばメタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤や界面活性剤を適量添加することもできる。このようにアルカリ性水溶液からなる現像液を使用する場合には、一般に、現像後、水洗する。なお、レジストパターンの形成に際しては、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、レジスト被膜上に保護膜を設けることもできる。

#### 【0068】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。実施例および比較例におけるMwおよびMnの測定および各レジストの評価は、下記の要領で行った。

#### MwおよびMn

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定した。

#### 解像度（1L1S）

設計線幅0.26μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるレジストパターンの最小寸法（μm）を、ライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の解像度（1L1S）とした。

#### 解像度（1L3S）

ラインパターンの設計線幅0.26μmの準孤立パターン（1L3S）を1対3の線幅に形成する露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるラインパターンの最小寸法（μm）を、準孤立パターン（1L3S）の解像度（1L3S）とした。

#### 解像度（CH）

設計寸法0.26μm×0.26μmの方形レチクルを用いてレジストパターンを形成したとき、断面が円形に形成されるコンタクトホールの下端部の直径が0.26μmとなる露光量を、最適露光量とし、この最適露光量で露光したときに解像されるコンタクトホールの下端部の直径の最小寸法（μm）を、コンタクトホールの解像度（CH）とした。

#### パターン形状（1L1S）

設計線幅0.26μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）において、ラインパターンの上端部の線幅をLa、中央部の線幅をLb、下端部の線幅をLcとし、

$$0.9 \times Lb < La < 1.1 \times Lb$$

および

$$1.0 \times Lb < Lc < 1.3 \times Lb$$

を同時に満足するとき、ライン・アンド・スペースパターン（1L1S）のパターン形状（1L1S）が“良好”とし、それ以外るとき、パターン形状（1L1S）が“不良”とした。

#### パターン形状（1L3S）

ラインパターンの設計線幅0.26μmの準孤立パターン（1L3S）において、ラインパターンの上端部の線幅をLa、中央部の線幅をLb、下端部の線幅をLcとし、

$$0.9 \times Lb < La < 1.1 \times Lb$$

および

$$1.0 \times Lb < Lc < 1.3 \times Lb$$

を同時に満足するとき、準孤立パターン（1L3S）のパターン形状（1L3S）が“良好”とし、それ以外るとき、パターン形状（1L3S）が“不良”とした。

#### パターン形状（CH）

設計寸法0.26μm×0.26μmの方形レチクルを用いてレジストパターンを形成したとき、断面が円形に形成されるコンタクトホールの上端部の直径をDt、下端部の直径をDbとし、

$$0.7 < Dt / Db < 1.4$$

を満足するとき、コンタクトホールのパターン形状 (CH) が“良好”とし、それ以外るとき、パターン形状 (CH) が“不良”とした。

#### 【0069】 (A) 共重合体の合成

##### 合成例1

p-アセトキシスチレン108g (0.67モル)、アクリル酸t-ブチル32g (0.25モル)、前記式(7)で表される基を有するアクリル酸イソボルニル17g (0.08モル) および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6.6gを、プロピレングリコールモノメチルエーテル157gに溶解し、窒素雰囲気下、70℃で8時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下して、生成樹脂を凝固精製した。次いで、精製樹脂に再度プロピレングリコールモノメチルエーテル157gを加えたのち、メタノール157g、トリエチルアミン74gおよび水13gを加えて、沸点還流下で、8時間加水分解反応を行った。その後、溶剤とトリエチルアミンを減圧留去し、得られた樹脂をアセトンに溶解したのち、大量の水中に滴下し、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。この樹脂は、Mwが15,000、Mw/Mnが1.85であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとアクリル酸イソボルニルとの共重合モル比が、67:24:9であった。この樹脂を、共重合体(A-1)とする。

##### 【0070】 合成例2

p-ヒドロキシスチレン86g (0.72モル)、アクリル酸t-ブチル20g (0.15モル) および前記式(16)で表される基を有するアクリル酸トリシクロデカニル26g (0.13モル)を、ジオキサン120gに溶解したのち、窒素ガスにより30分間バブリングを行なった。次いで、この溶液に2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6.5gを加えて、窒素雰囲気下、70℃で10時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量の水中に滴下し、生成した白色粉末をろ過して、減圧下50℃で一晩乾燥した。この樹脂は、Mwが13,000、Mw/Mnが1.8であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとアクリル酸トリシクロデカニルとの共重合モル比が、72:16:14であった。この樹脂を、共重合体(A-2)とする。

##### 【0071】 合成例3

単量体として、p-ヒドロキシスチレン114g (0.71モル)、アクリル酸t-ブチル19g (0.15モル)、アクリル酸イソボルニル15g (0.07モル) およびスチレン8g (0.07モル)を用いた以外は、合成例2と同様にして、樹脂を合成した。この樹脂は、Mwが14,000、Mw/Mnが1.6であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとアクリル酸t-ブチルとアクリル酸イソボルニルとスチレンと

の共重合モル比が、72:14:7:7であった。この樹脂を、共重合体(A-3)とする。

##### 【0072】 比較合成例1

p-ヒドロキシスチレン72gおよびメタクリル酸t-ブチル57gを、ジオキサン150gに溶解したのち、窒素ガスにより30分間バブリングを行なった。次いで、この溶液に2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)1.9gを加えて、窒素雰囲気下、60℃で7時間重合した。重合終了後、反応溶液を大量のヘキサン中に滴下し、樹脂を凝固させた。その後、樹脂をジオキサンに再溶解したのち、再度ヘキサンにより凝固させる操作を数回繰り返して、未反応単量体を除去し、樹脂をろ過し、減圧下50℃で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。この樹脂は、Mwが27,000、Mw/Mnが1.8であり、<sup>1</sup>H-NMR分析の結果、p-ヒドロキシスチレンとメタクリル酸t-ブチルとの共重合モル比が、61:39であった。この樹脂を、共重合体(a-1)とする。

##### 【0073】 比較合成例2

ポリ(p-ヒドロキシスチレン)12gおよびトリエチルアミン5gを、ジオキサン50gに溶解した溶液に、攪拌下で、ジ-*t*-ブチルカーボネート7.0gを添加して、室温で6時間攪拌したのち、しゅう酸を加えて、トリエチルアミンを中和した。次いで、反応溶液を大量の水中に滴下して、樹脂を凝固させ、凝固した樹脂を純水で数回洗浄したのち、ろ過し、減圧下50℃で一晩乾燥して、白色の樹脂を得た。この樹脂は、Mwが9,200、Mw/Mnが2.8であり、<sup>13</sup>C-NMR分析の結果、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)中のフェノール性水酸基の水素原子の30%が*t*-ブトキシカルボニル基で置換された構造を有するものであった。この樹脂を、共重合体(a-2)とする。

##### 【0074】

##### 【実施例】

実施例1~10および比較例1~3

表1(但し、部は重量に基づく。)に示す各成分を混合して均一溶液としたのち、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過して、組成物溶液を調製した。その後、各組成物溶液をシリコンウエハー上にスピコートしたのち、表2に示す条件でプレベークを行って、膜厚0.7μmのレジスト被膜を形成した。次いで、実施例1~9および比較例1~3では、(株)ニコン製ステッパ-NSR2005EX08Aを用いて、KrFエキシマレーザー(波長248nm)で露光し、実施例10では、日立計測器(株)製直描用電子線描画装置(加速電圧50KeV)を用いて電子線で露光した。その後、表2に示す条件でポストベークを行ったのち、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、23℃で45秒間、パドル法によりアルカリ現像したのち、純水で洗浄し、乾燥して、ポジ型のレジストパ

ターンを形成した。各レジストの評価結果を、表3に示す。

【0075】表1における共重合体以外の各成分は、下記のとおりである。

酸発生剤

B-1：ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、

B-2：ビス（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウム10-カンファースルホネート

B-3：ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート

B-4：トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート

B-5：4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、

B-6：N-（カンファースルホニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジ

カルボキシイミド、  
酸拡散制御剤

C-1：ニコチン酸アミド

C-2：ジシクロヘキシル・メチルアミン

C-3：トリn-オクチルアミン

添加剤

D-1：ビスフェノールA

D-2：2, 2-ビス（4-tert-ブトキシフェニル）プロパン

溶剤

EL：乳酸エチル

EEP：3-エトキシプロピオン酸エチル

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0076】

【表1】

表 1

	共重合体 (部)	酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	添加剤 (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-2 (2) B-4 (3)	C-1 (0.05) C-2 (0.2)	—	EL (350) EEP (200)
実施例2	A-1 (100)	B-1 (2) B-2 (2)	C-3 (0.3)	—	EL (400) EEP (150)
実施例3	A-1 (100)	B-4 (5)	C-2 (0.3)	—	PGMEA (550)
実施例4	A-1 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)
実施例5	A-1 (100)	B-4 (3)	C-1 (0.05) C-2 (0.2)	—	EL (350) PGMEA (200)
実施例6	A-2 (100)	B-5 (3)	C-1 (0.1) C-3 (0.2)	—	EL (350) EEP (200)
実施例7	A-2 (100)	B-6 (8)	C-1 (0.3)	D-1 (10)	PGMEA (550)
実施例8	A-3 (100)	B-2 (2)	C-1 (0.05)	—	EL (350) EEP (200)
実施例9	A-3 (100)	B-2 (4) B-4 (3)	C-3 (0.4)	—	EL (350) PGMEA (200)
実施例10	A-3 (100)	B-3 (3)	C-2 (0.5)	D-2 (10)	PGMEA (550)
比較例1	a-1 (100)	B-1 (2) B-2 (2)	C-3 (0.3)	—	EL (400) EEP (150)
比較例2	a-1 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)
比較例3	a-2 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)

【0077】

【表2】

表 2

	共重合体	露光用放射線	プレバーク		ポストバーク	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例 1	A-1	KrFエキシマレーザー (波長248nm)	130	90	130	90
実施例 2	A-1	同上	140	90	145	90
実施例 3	A-1	同上	130	90	140	90
実施例 4	A-1	同上	90	90	110	90
実施例 5	A-1	同上	140	90	145	90
実施例 6	A-2	同上	130	90	140	180
実施例 7	A-2	同上	110	90	130	90
実施例 8	A-3	同上	130	90	150	60
実施例 9	A-3	同上	130	90	140	120
実施例 10	A-3	電子線 (加速電圧50KeV)	130	90	140	90
比較例 1	a-1	KrFエキシマレーザー (波長248nm)	140	90	145	90
比較例 2	a-1	同上	90	90	110	90
比較例 3	a-2	同上	90	90	110	90

【0078】

【表3】

表 3

	共重合体	解像度(μm)			パターン形状		
		1L1S	1L3S	CH	1L1S	1L3S	CH
実施例 1	A-1	0.24	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例 2	A-1	0.20	0.22	0.24	良好	良好	良好
実施例 3	A-1	0.24	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 4	A-1	0.23	0.23	0.26	良好	良好	良好
実施例 5	A-1	0.22	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 6	A-2	0.20	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例 7	A-2	0.24	0.23	0.25	良好	良好	良好
実施例 8	A-3	0.20	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 9	A-3	0.23	0.22	0.25	良好	良好	良好
実施例 10	A-3	0.24	0.24	0.26	良好	良好	良好
比較例 1	a-1	0.24	0.30	0.26	良好	不良	不良
比較例 2	a-1	0.26	0.30	0.28	不良	良好	不良
比較例 3	a-2	0.30	0.32	0.32	不良	不良	良好

【0079】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、ライン・アンド・スペースパターン、孤立パターンおよびコンタクトホールの場合にも、良好な形状のパターンを高解像度で解像することができ、多用途に対応可能なものであり、しかも紫外線、遠紫外線、X線あるいは

荷電粒子線の如き各種の放射線に有効に感応することができる。したがって、本発明の感放射線性樹脂組成物は、今後さらに微細化が進行すると予想される半導体デバイス製造用の化学増幅型ポジ型レジストとして極めて好適に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 岩永 伸一郎  
東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合  
成ゴム株式会社内

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

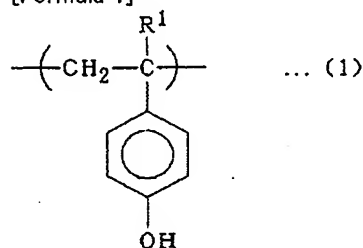
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

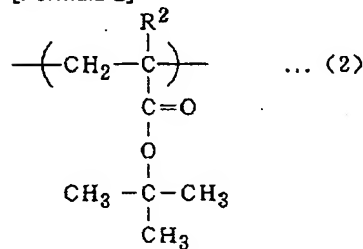
[Claim 1] (A) The copolymer which has three sorts of repeating units expressed with the following general formula (1), a general formula (2), and a general formula (3) and which serves as alkali fusibility under existence of an acid, and the radiation-sensitive resin constituent characterized by containing (B) radiation-sensitive acid generator.

[Formula 1]



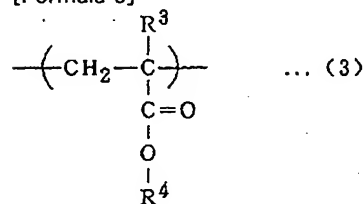
In [general formula (1), R<sup>1</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group.]

[Formula 2]



In [general formula (2), R<sup>2</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group.]

[Formula 3]



In [general formula (3), R<sup>3</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>4</sup> shows the univalent radical on which a carbon number has seven or more alicyclic frames.]

[Translation done.]

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is concerned with a radiation-sensitive resin constituent, and relates to a radiation-sensitive resin constituent useful as a resist suitable in more detail for micro processing which uses the various radiations like ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, or a charged-particle line.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the field of micro processing represented by manufacture of an integrated circuit device, in order to obtain the higher degree of integration of an integrated circuit, detailed-ization of the design rule in lithography is advancing quickly, and development of the lithography process which is stabilized and can perform highly precise micro processing with a line breadth of 0.5 micrometers or less is strongly promoted in recent years. However, by the approach using a conventional visible ray (wavelength of 700-400nm) and a conventional near ultraviolet ray (wavelength of 400-300nm), the depth of focus with broader difficult therefore forming such a detailed pattern with high precision can be attained, and the lithography process using the radiation of short wavelength (wavelength of 300nm or less) effective in detailed-izing of a design rule is proposed. As a lithography process using the radiation of such short wavelength, the approach of using charged-particle lines, such as far ultraviolet rays, such as a KrF excimer laser (wavelength of 248nm) and an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), and X-rays, such as a synchrotron radiation line, or an electron ray, is proposed, for example. And as a high resolution resist corresponding to the radiation of these short wavelength, a "chemistry magnification mold resist" is advocated by the International business machine (IBM) company, and amelioration of current and this chemistry magnification mold resist is advanced energetically. A chemistry magnification mold resist generates an acid by the exposure (henceforth "exposure") of the radiation to the radiation-sensitive acid generator contained in it, by the catalysis of this acid, in a resist coat, chemical reactions (for example, a polar change, cleavage of a chemical bond, crosslinking reaction, etc.) are made to occur, and the solubility over a developer forms a pattern using the phenomenon of changing in the exposure section. To and the thing which shows the comparatively good resist engine performance among the conventional chemistry magnification mold resists The resin which protected the alkali compatibility radical in alkali fusibility resin by t-butyl ester group or the t-butoxycarbonyl group as a resinous principle (refer to JP,2-27660,B), The resin which protected the alkali compatibility radical in alkali fusibility resin by the ketal radical (refer to JP,7-140666,A), The resist which used the resin (refer to JP,2-161436,A and JP,5-249682,A) which protected the alkali compatibility radical in alkali fusibility resin by the acetal radical is known. However, there is a problem of a proper in these chemistry magnification mold resists, respectively, and being especially accompanied by various difficulties on the occasion of the utilization to micro processing with a design dimension of 0.25 micrometers or less is pointed out. That is, although the application is subdivided and the various chemistry magnification mold resists known today could generally be resolved in the good configuration with Rhine - and - tooth-space pattern, or the isolated pattern, they had the problem that resolution was inadequate as a contact hole. Moreover, by the spread of multimedia, the design of a device is diversified, it can resolve further in a configuration good not only to usual Rhine - and - tooth-space pattern but any of an isolated pattern and a contact hole also from the semantics of reduction of the manufacturing cost by the rapid fall of a device price, and development of the chemistry magnification mold resist which can respond to versatility has come to be called for strongly in recent years.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In view of such a situation, this invention is found out, as a result of examining the constituent of a chemistry magnification mold resist in a detail further, and the technical problem can respond effective in various radiations, in any [ of Rhine - and - tooth-space pattern, an isolated pattern, and a contact hole ] case, can resolve the pattern of a good configuration with high resolution, and is to offer the radiation-sensitive resin constituent useful as a chemistry magnification mold positive resist which can respond to versatility.

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, said technical problem is the copolymer which has three sorts of repeating units expressed with the (A) following general formula (1), a general formula (2), and a general formula (3) and which serves as alkali fusibility under existence of an acid and the radiation-sensitive resin constituent characterized by containing (B) radiation-sensitive acid generator, and [0005].

[Formula 1]

[0006] In [general formula (1), R1 shows a hydrogen atom or a methyl group. ]

[0007]

[Formula 2]

[0008] In [general formula (2), R2 shows a hydrogen atom or a methyl group. ]

[0009]

[Formula 3]

[0010] In [general formula (3), R3 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R4 shows the univalent radical on which a carbon number has seven or more alicyclic frames. ] Be alike is attained.

[0011] Hereafter, this invention is explained to a detail.

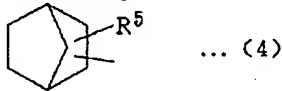
(A) the (A) copolymer used in copolymer this invention The repeating unit expressed with said general formula (1) (it is hereafter called "a repeating unit (1)".) The repeating unit expressed with said general formula (2) (it is hereafter called "a repeating unit (2)".) And the repeating unit expressed with said general formula (3) (it is hereafter called "a repeating unit (3)".) It consists of a copolymer which has three sorts of repeating units and which serves as alkali fusibility under existence of an acid. A repeating unit (1) is R1. The unit and R1 which are a hydrogen atom It can consist only of either of the units which are methyl groups, and these units can be intermingled. (A) — the content of the repeating unit (1) in a copolymer — all repeating units — receiving — usually — 10 – 75-mol % — desirable — 20 – 70-mol % — it is 40 – 70-mol % still more preferably. In this case, when an adhesive property with a substrate may fall [ the content of a repeating unit (1) ] less than [ 10 mol % ], a resist pattern may separate and 75-mol % is exceeded on the other hand, the difference of the dissolution rate to the alkali developer of the exposure section and a non-exposed area becomes small, and there is an inclination for resolution to fall.

[0012] Next, a repeating unit (2) is R2. The unit and R2 which are a hydrogen atom It can consist only of either of the units which are methyl groups, and these units can be intermingled. (A) — the content of the repeating unit (2) in a copolymer — all repeating units — receiving — usually — 10 – 70-mol % — desirable — 15 – 60-mol % — it is 20 – 50-mol % still more preferably. In this case, less than [ 10 mol % ], when a dissolution rate [ as opposed to the alkali developer of the exposure section in the content of a repeating unit (2) ] falls, there is a possibility that pattern formation may become difficult and 70-mol % is exceeded on the other hand, the amounts of the benzene ring in the (A) copolymer run short, and there is an inclination for dry etching resistance to fall.

[0013] Next, a repeating unit (3) is R3. The unit and R3 which are a hydrogen atom It can consist only of either of the units which are methyl groups, and these units can be intermingled. moreover, a repeating unit (3) — setting — R4 \*\*\*\*\* — the univalent radical on which a carbon number has the alicyclic frame of 7-15 is desirable, and can mention the radical expressed with following type (4) – (23) as a univalent radical which has such a desirable alicyclic frame, for example.

[0014]

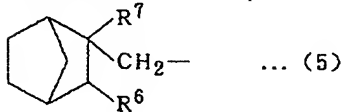
[Formula 4]



[0015] In [type (4), R5 shows a hydrogen atom or a methyl group. ]

[0016]

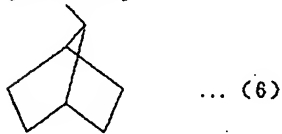
[Formula 5]



[0017] In [type (5), R6 shows a hydrogen atom or a methyl group, and R7 shows a hydrogen atom or a hydroxymethyl group. ]

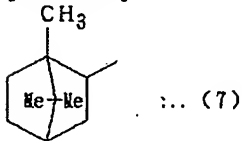
[0018]

[Formula 6]



[0019]

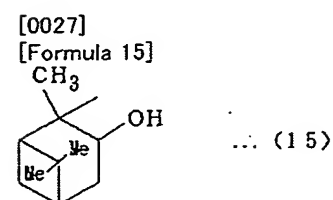
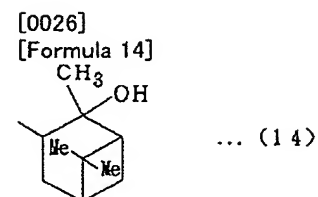
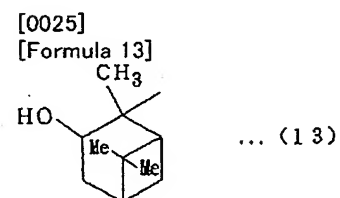
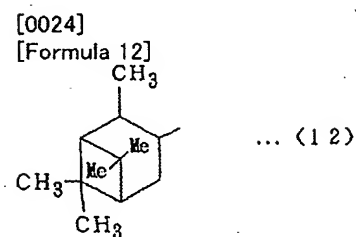
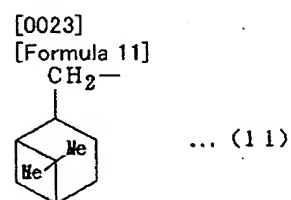
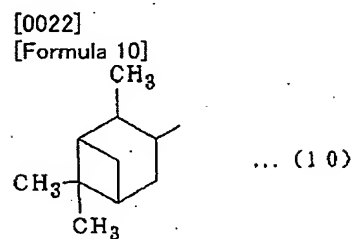
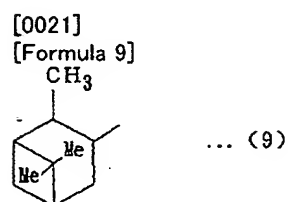
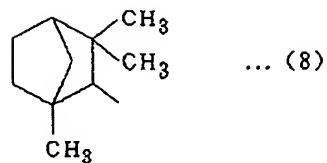
[Formula 7]



(注) MeはCH<sub>3</sub>を示す(以下、同様)。

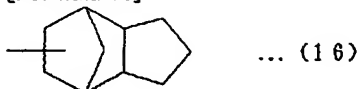
[0020]

[Formula 8]



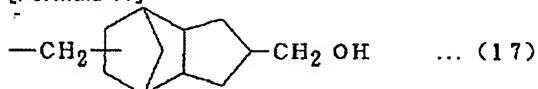
[0028]

[Formula 16]



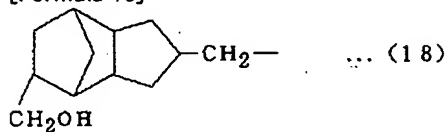
[0029]

[Formula 17]



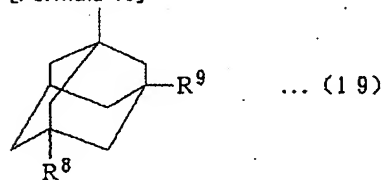
[0030]

[Formula 18]



[0031]

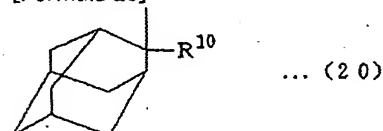
[Formula 19]



[0032] In [type (19), R8 and R9 show a hydrogen atom or a methyl group independently of mutual. ]

[0033]

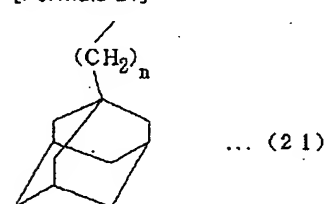
[Formula 20]



[0034] In [type (20), R10 shows a hydrogen atom or a methyl group. ]

[0035]

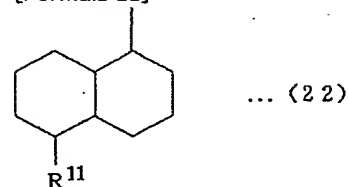
[Formula 21]



[0036] In [type (21), n is 1 or 2. ]

[0037]

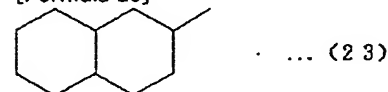
[Formula 22]



[0038] In [type (22), R11 shows a hydrogen atom or a hydroxyl group. ]

[0039]

[Formula 23]



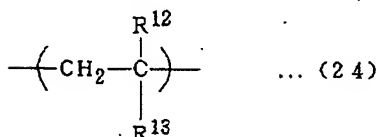
[0040] A norbornyl radical, an isobornyl radical, a tricyclo deca nil radical, an adamantyl radical, an adamantyl methyl group, a tricyclo [5.2.1.0] deca nil radical, etc. are desirable among the univalent radicals on which these

carbon numbers have seven or more alicyclic frames. The monomer which gives a repeating unit (3) can be obtained by making it react at a room temperature for about 1 hour, after a carbon number trickles acrylic-acid (meta) chloride into the solution which dissolved the univalent alcohols which have seven or more alicyclic frames in the desiccation methylene chloride solvent below the freezing point under existence of a base (for example, pyridine). (A) -- the content of the repeating unit (3) in a copolymer -- all repeating units -- receiving -- usually -- 5 - 50-mol % -- desirable -- 5 - 40-mol % -- it is 5 - 30-mol % still more preferably. In this case, when there is a possibility that the engine performance of Rhine - whose content of a repeating unit (3) is the description of the radiation-sensitive resin constituent of this invention in less than [ 5 mol % ] and - tooth-space pattern, an isolated pattern, and contact hole combination cannot demonstrate enough and 50-mol % is exceeded on the other hand, the amounts of the benzene ring in the (A) copolymer run short, and there is an inclination for dry etching resistance to fall.

[0041] Furthermore, the (A) copolymer can also have other repeating units by the case. As a monomer which gives such other repeating units For example, styrene (alpha-methyl); o-hydroxystyrene, such as styrene, alpha methyl styrene, p-methyl styrene, and p-methyl-alpha methyl styrene, o-t-butoxy styrene, o-1-methoxyethoxy styrene, o-1-ethoxy ethoxy styrene, o-hydroxy-alpha methyl styrene, o-t-butoxy-alpha methyl styrene, o-hydroxy (alpha-methyl) styrene or its derivative; m-hydroxystyrene, such as o-1-methoxyethoxy-alpha methyl styrene and o-1-ethoxy ethoxy-alpha methyl styrene, m-t-butoxy styrene, m-1-methoxyethoxy styrene, m-1-ethoxy ethoxy styrene, m-hydroxy-alpha methyl styrene, m-t-butoxy-alpha methyl styrene, m-hydroxy (alpha-methyl) styrene or its derivative; p-t-butoxy styrene, such as m-1-methoxyethoxy-alpha methyl styrene and m-1-ethoxy ethoxy-alpha methyl styrene, p-1-methoxyethoxy styrene, p-1-ethoxy ethoxy styrene, p-t-butoxy-alpha methyl styrene, p-1-methoxyethoxy-alpha methyl styrene. The derivative of p-hydroxy (alpha-methyl) styrene, such as p-1-ethoxy ethoxy-alpha methyl styrene; (meta) An acrylic acid, A crotonic acid, a \*\*\*\* leather acid, a maleic acid, a maleic anhydride, a fumaric acid, an itaconic acid, Unsaturated carboxylic acid (anhydride), such as itaconic acid anhydride, mesaconic acid, a citraconic acid, and an anhydrous citraconic acid; The methyl ester of said unsaturated carboxylic acid, Ethyl ester, n-propyl ester, i-propyl ester, n-butyl ester, i-butyl ester, sec-butyl ester, t-butyl ester (however, acrylic-acid (meta) t-butyl is removed.) n-pentyl ester, n-hexyl ester, 2-hydroxyethyl ester, 2-hydroxy propyl ester, 3-hydroxy propyl ester, 2 and 2-dimethyl-3-hydroxy propyl ester, cyclohexyl ester, Ester, such as benzyl ester; (meta) Acrylonitrile, cyanidation vinylidene, Croton nitril, \*\*\*\* leather acid nitril, mallein nitril, fumaronitrile, Unsaturated nitrile, such as ITAKON nitril, mesa KONNITORIRU, and SHITORAKONNITORIRU; (meta) Acrylamide, A croton amide, a \*\*\*\* leather acid amide, a mallein amide, a fumaric amide, Partial saturation amides, such as an ITAKON amide, mesa KONAMIDO, and SHITORAKONAMIDO; Maleimide, Partial saturation imide, such as N-phenyl maleimide; (meta) Unsaturated alcohol, such as allyl alcohol Other vinyl compounds, such as vinyl aniline, vinylpyridines, N-vinyl-epsilon caprolactam, N-vinyl pyrrolidone, N-vinyl imidazole, and N-vinylcarbazole, can be mentioned. The monomer which gives the repeating unit expressed with the following general formula (24) among other monomers of these is desirable.

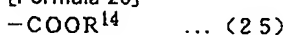
[0042]

[Formula 24]



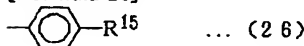
[0043] In [general formula (24), R<sup>12</sup> shows a hydrogen atom or a methyl group, and R<sup>13</sup> is a hydrogen atom, a cyano group, and the following formula [0044].

[Formula 25]



[0045] [-- however, R<sup>14</sup> shows the shape of a straight chain, the letter of branching, or the annular alkyl group (however, t-butyl is removed.) of carbon numbers 1-10. The radical or the following type [0046] expressed with]

[Formula 26]



[0047] [-- however, R<sup>15</sup> shows a hydrogen atom, a t-butoxy radical, or a 1-ethoxy ethoxy radical.] -- the radical expressed is shown. ]

Especially the desirable monomers that give other repeating units are styrene, p-t-butoxy styrene, p-1-ethoxy ethoxy styrene, a methyl acrylate (meta), an ethyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) cyclohexyl, etc. The monomer which gives a repeating unit besides the above is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

(A) Although the content of other repeating units in a copolymer is generally 40 or less % of the weight to all repeating units, 5 - 30% of the weight of its range may be desirable.

[0048] (A) -- a copolymer -- for example, (\*\*) -- p-hydroxy (alpha-methyl) styrene, acrylic-acid (meta) t-butyl, and acrylic-acid (meta) ESUERU corresponding to a general formula (3) the approach of copolymerizing directly, and (\*\*) -- under basic conditions, after copolymerizing p-acetoxy (alpha-methyl) styrene, acrylic-acid (meta) t-butyl, and acrylic-acid (meta) ESUERU corresponding to a general formula (3) A part of acetoxy radical [ at least ] of p-acetoxy (alpha-methyl) styrene unit in a copolymer can be manufactured by the approach of performing a hydrolysis reaction and/or a solvolysis reaction etc. A radical polymerization initiator can be used for the polymerization in the approach of said (b) or (b), it can add a molecular weight modifier if needed, and can carry it out by proper

approaches, such as a bulk polymerization, solution polymerization, a precipitate polymerization, an emulsion polymerization, a suspension polymerization, and a massive-suspension polymerization. As said radical polymerization initiator, - azobis (4-cyano valeric acid), and - azobisisobutyronitril, and benzoyl peroxide, lauroyl peroxide, 2, and 2', 4'-azobisisobutyronitril, 4, and 4', 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) etc. can be mentioned, for example. These radical polymerization initiators are independent, or can mix and use two or more sorts. Moreover, as said molecular weight modifier, xantho genes, such as mercaptans; dimethyl xantho gene disulfide, such as halogenated hydrocarbon; n-hexyl mercaptans, such as a carbon tetrachloride, chloroform, and carbon tetrabromide, n octyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, t-dodecyl mercaptan, thioglycolic acid, and a thio propionic acid, and diisopropyl xantho gene disulfide, TAPINOREN, an alpha-methyl-styrene dimer, etc. can be mentioned, for example. These molecular weight modifiers are independent, or can mix and use two or more sorts. [0049] (A) -- the polystyrene equivalent weight average molecular weight (henceforth "Mw") by the gel permeation chromatography (GPC) of a copolymer -- usually -- 1,000-100,000 -- desirable -- 3,000-40,000 -- it is 3,000-30,000 still more preferably. In this case, when there is an inclination for Mw of the (A) copolymer to fall [ the sensibility as a resist, thermal resistance, etc. ] less than by 1,000 and 100,000 is exceeded on the other hand, there is an inclination for the solubility over a developer to fall. moreover, the ratio (Mw/Mn) of Mw of the (A) copolymer, and the polystyrene conversion number average molecular weight (henceforth "Mn") by gel permeation chromatography (GPC) -- usually -- 1.0-5.0 -- it is 1.0-2.0 preferably. In this invention, the (A) copolymer is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it. Moreover, unless the homogeneity of the paint film at the time of applying the radiation-sensitive resin constituent of this invention to a substrate is spoiled, other resin and low molecular weight compounds with sufficient compatibility with the (A) copolymer can be blended and used for the (A) copolymer. In this case, below 50 weight sections of other resin and the amount of the sum total used of a low molecular weight compound are desirable to the (A) copolymer 100 weight section.

[0050] (B) (B) radiation-sensitive acid generator (henceforth "(B) acid generator") used in radiation-sensitive acid generator this invention consists of a compound which generates an acid by exposure. (B) As an acid generator, \*\* onium salt compound which carries out the following, \*\* sulfone compound, \*\* sulfonate compound, \*\* sulfone imide compound, \*\* diazomethane compound, etc. can be mentioned, for example.

\*\* As an onium salt compound onium salt compound, iodonium salt, sulfonium salt, phosphonium salt, diazonium salt, ammonium salt, pyridinium salt, etc. can be mentioned, for example. As an example of an onium salt compound, bis (4-t-butylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium pyrene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium dodecylbenzene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium p-toluene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium benzene sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, Bis(4-t-butylphenyl) iodonium octane sulfonate, Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, diphenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, Diphenyliodonium pyrene sulfonate, diphenyliodonium dodecylbenzene sulfonate, Diphenyliodonium p-toluene sulfonate, diphenyliodonium benzene sulfonate, Diphenyliodonium 10-camphor sulfonate, diphenyliodonium octane sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonate, Triphenylsulfonium naphthalene sulfonate, triphenylsulfonium 10-camphor sulfonate, Triphenylsulfonium octane sulfonate, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate, 4-t-butoxy phenyl diphenyl-sulfonium nonafluorobutane sulfonate, 4-t-butoxy phenyl diphenyl sulfonium 10-camphor sulfonate, 4-hydroxyphenyl benzyl methyl sulfonium p-toluene sulfonate, etc. can be mentioned.

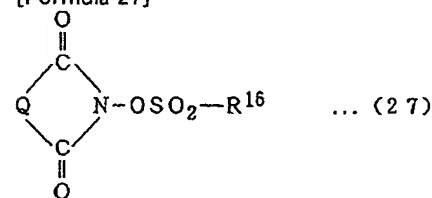
[0051] \*\* As a sulfone compound sulfone compound, a beta-keto sulfone, beta-sulfonyl sulfones, these alpha-diazo compounds, etc. can be mentioned, for example. As an example of a sulfone compound, a phenacyl phenyl sulfone, a mesityl phenacyl sulfone, bis(phenyl sulfonyl) methane, 4-tris phenacyl sulfone, etc. can be mentioned.

\*\* As a sulfonate compound sulfonate compound, an alkyl sulfonate, a halo alkyl sulfonate, an aryl sulfonate, imino sulfonate, etc. can be mentioned, for example. As an example of a sulfonate compound, benzoin tosylate, pyrogallol tris trifluoromethane sulfonate, pyrogallol methansulfonic acid triester, nitrobenzyl -9, 10-diethoxy anthracene-2-sulfonate, alpha-methylol benzoin tosylate, alpha-methylol benzoin octane sulfonate, alpha-methylol benzoin trifluoromethane sulfonate, alpha-methylol benzoin dodecyl sulfonate, etc. can be mentioned.

\*\* As a sulfone imide compound sulfone imide compound, the compound expressed with the following type (27) can be mentioned, for example.

[0052]

[Formula 27]



[0053] In [type (27), Q shows divalent radicals, such as an alkylene group, an arylene radical, and an ARUKO xylene radical, and R16 shows univalent radicals, such as an alkyl group, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group.]

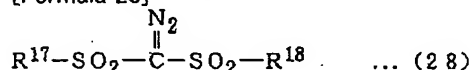
As an example of a sulfone imide compound, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2, 3-dicarboxyimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy-- 2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1]

hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(camphor sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane-5, 6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(camphor sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) succinimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) phthalimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane-5, 6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(4-methylphenyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(2-trifluoromethyl phenylsulfonyloxy) naphthyl imide, N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) succinimide, N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) phthalimide, N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane-5, 6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(4-fluoro phenylsulfonyloxy) naphthyl imide, etc. can be mentioned.

[0054] \*\* As a diazomethane compound diazomethane compound, the compound expressed with the following type (28) can be mentioned, for example.

[0055]

[Formula 28]



[0056] In [type (28), R<sup>17</sup> and R<sup>18</sup> show univalent radicals, such as an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, a halogenation alkyl group, and a halogenation aryl group, mutually independently.]

As an example of a diazomethane compound, bis(trifluoromethylsulfonyl) diazomethane, bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, bis(phenyl sulfonyl) diazomethane, bis(p-tosyl) diazomethane, methyl sulfonyl-p-tosyl diazomethane, 1-cyclohexyl sulfonyl-1-(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, bis(1 and 1-dimethyl ethyl sulfonyl) diazomethane, etc. can be mentioned.

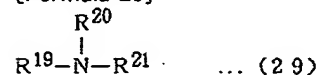
[0057] The compound which generates trifluoro methansulfonic acid, a nonafluorobutane sulfonic acid, p-toluenesulfonic acid, and 10-camphor sulfonic acid among these (B) acid generators is desirable. As an example of such a desirable (B) acid generator Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium trifluoromethane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) yaw DONIU p-toluene sulfonate, Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium 10-camphor sulfonate, Diphenyliodonium trifluoromethane sulfonate, diphenyliodonium nonafluorobutane sulfonate, Diphenyliodonium p-toluene sulfonate, diphenyliodonium 10-camphor sulfonate, Triphenylsulfonium trifluoromethane sulfonate, triphenylsulfonium nonafluorobutane sulfonate, Triphenylsulfonium 10-camphor sulfonate, 4-t-butoxy phenyl diphenyl sulfonium nonafluorobutane sulfonate, 4-hydroxyphenyl benzyl methyl sulfonium p-toluene sulfonate, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phthalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane-5, 6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy) naphthyl imide, N-(camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(camphor sulfonyloxy) phthalimide, N-(camphor sulfonyloxy) diphenyl maleimide, The N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(camphor sulfonyloxy)-7-OKISA bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2, 3-dicarboxyimide, The N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane-5, 6-oxy-2, 3-dicarboxyimide, N-(camphor sulfonyloxy) naphthyl imide, etc. can be mentioned. In this invention, the (B) acid generator is independent, or two or more sorts can be mixed and used for it.

[0058] (B) the amount of the acid generator used — per (A) copolymer 100 weight section — usually — 0.5 – 20 weight section — it is 1 – 10 weight section preferably. In this case, when there is a possibility that the amount of the (B) acid generator used may become difficult [making the chemical change by the catalysis of the acid generated by exposure occur enough under in the 0.5 weight section] and 20 weight sections are exceeded, in case a constituent is applied, spreading unevenness arises, or there is a possibility of generating the development remainder (Society for Cutting Up Men) etc., at the time of development.

[0059] In acid diffusion control agent this invention, it is desirable to blend the acid diffusion control agent which has the operation which controls the diffusion phenomenon in the resist coat of the acid produced from the (B) acid generator by exposure, and controls the chemical reaction in a non-exposing field which is not desirable. The preservation stability of a constituent improves by using such an acid diffusion control agent, and while resolution improves as a resist, line breadth change of the resist pattern by fluctuation of the length soaking time from exposure to the heat-treatment after exposure can be suppressed, and it becomes what was extremely excellent in process stability. As such an acid diffusion control agent, the nitrogen-containing organic compound from which basicity does not change with the exposure or heat-treatment in the formation process of a resist pattern is desirable, and it is the following formula (29) as the example.

[0060]

[Formula 29]



[0061] In [type (29), R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, and R<sup>21</sup> show a hydrogen atom, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or

an alkyl radical independently of mutual. ] It can come out and the compound (henceforth "a nitrogen-containing compound (I)") expressed, the diamino compound (henceforth "a nitrogen-containing compound (II)") which has two nitrogen atoms in the same intramolecular, the polymer (henceforth "a nitrogen-containing compound (III)") which has three or more nitrogen atoms, an amide group content compound, an urea compound, a nitrogen-containing heterocyclic compound, etc. can be mentioned.

[0062] As a nitrogen-containing compound (I), for example n-hexylamine, n-heptyl amine, Monoalkyl amines, such as n-octyl amine, n-nonyl amine, and n-DESHIRU amine; G n butylamine, G n-pentylamine, G n-hexylamine, a G n-heptyl amine, Dialkyl amines, such as a G n-octyl amine, a G n-nonyl amine, and a G n-DESHIRU amine; Triethylamine, Tree n propylamine, tree n butylamine, tree n-pentylamine, Tree n-hexylamine, a tree n-heptyl amine, a tree n-octyl amine, A tree n-nonyl amine, a tree n-DESHIRU amine, tricyclo hexylamine, Alkylamine, such as dicyclohexyl monomethylamine; An aniline, Aromatic amine, such as N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, 2-methylaniline, 3-methylaniline, 4-methylaniline, 4-nitroaniline, a diphenylamine, a triphenylamine, and a naphthylamine, can be mentioned. As a nitrogen-containing compound (II), for example Ethylenediamine, N' and N, N', N'-tetramethylethylenediamine, Tetramethylenediamine, hexamethylenediamine, 4, and 4'-diamino diphenylmethane, A - diamino diphenyl ether, and 4 and 4' 4, 4'-diamino benzophenone, A 4 and 4'-diamino diphenylamine, 2, and 2-bis (4-aminophenyl) propane, A 2-(3-aminophenyl)-2-(4-aminophenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(3-hydroxyphenyl) propane, A 2-(4-aminophenyl)-2-(4-hydroxyphenyl) propane, 1, 4-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] benzene, 1, 3-screw [1-(4-aminophenyl)-1-methylethyl] Benzene etc. can be mentioned. As a nitrogen-containing compound (III), the polymer of polyethyleneimine, the poly allylamine, and dimethylaminoethyl acrylamide etc. can be mentioned, for example.

[0063] As said amide group content compound, a formamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, an acetamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, a propione amide, a benzamide, a pyrrolidone, N-methyl pyrrolidone, etc. can be mentioned, for example. As said urea compound, urea, methyl urea, 1, and 1-dimethylurea, 1, 3-dimethylurea, 1, 1 and 3, 3-tetramethyl urea, 1, 3-diphenyl urea, tree n-butyl thiourea, etc. can be mentioned, for example. As said nitrogen-containing heterocyclic compound, for example An imidazole, benzimidazole Imidazole derivatives, such as 4-methyl imidazole and 4-methyl-2-phenylimidazole; A pyridine, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, 2-ethylpyridine, 4-ethyl pyridine, 2-phenyl pyridine, 4-phenyl pyridine, an N-methyl-4-phenyl pyridine, Nicotine, a nicotinic acid, nicotinamide, a quinoline, 8-oxyquinoline, Pyrazine besides pyridines, such as an acridine, a pyrazole, pyridazine, Kino ZARIN, a pudding, a pyrrolidine, a piperidine, a morpholine, 4-methyl morpholine, a piperazine, 1, 4-dimethyl piperazine, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] An octane etc. can be mentioned.

[0064] A nitrogen-containing compound (I) and a nitrogen-containing heterocyclic compound are desirable among these nitrogen-containing organic compounds, and alkylamine is desirable especially in a nitrogen-containing compound (I), and pyridines are desirable especially in a nitrogen-containing heterocyclic compound. Said acid diffusion control agent is independent, or can mix and use two or more sorts. The amount of the acid diffusion control agent used is usually 0.005 - 5 weight section preferably [ it is desirable and ] to 0.001 - 10 weight section and a pan below 15 weight sections per (A) copolymer 100 weight section. In this case, when the amount of the acid diffusion control agent used exceeds 15 weight sections, there is an inclination for the development nature of the sensibility as a resist or the exposure section to fall. In addition, there is a possibility that the pattern configuration and dimension fidelity as a resist may fall that the amount of the acid diffusion control agent used is under the 0.001 weight section depending on process conditions.

[0065] Various kinds of additives of other, such as a surfactant and a sensitizer, can also be blended with the radiation-sensitive resin constituent of this invention at other additive pans if needed. Said surface active agent shows the operation which improves the spreading nature of a constituent, striae SHON, the development nature as a resist, etc. As such a surface active agent, for example The polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene stearyl ether, the polyoxyethylene oleyl ether, Polyoxyethylene octyl phenyl ether, the polyoxyethylene nonylphenyl ether, A polyethylene-glycol JIRAU rate and polyethylene-glycol distearate can be mentioned. As a commercial item For example, EFUTOPPU EF301, EF303, and EF352 (TOKEMU products company make), The megger facsimile F171 and F173 (Dainippon Ink & Chemicals, Inc. make), Fluorad FC430 and FC431 (Sumitomo 3M make), the Asahi guard AG710, Sir chlorofluorocarbon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, SC106 (Asahi Glass Co., Ltd. make), KP341 (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make), the poly flows [ N / N and / 0.95 (product made from Kyoisha Fats-and-oils Chemical industry) ] 0.75, etc. can be mentioned. The loadings of a surfactant are usually below 2 weight sections per (A) copolymer 100 weight section. By absorbing the energy of a radiation and transmitting the energy to the (B) acid generator, said sensitizer shows the operation which increases the amount of generation of the acid by exposure, and has the effectiveness of raising the sensibility of the appearance as a resist. Benzophenones, roses bengal, anthracene, etc. can be mentioned as an example of a desirable sensitizer. The loadings of a sensitizer are usually below 50 weight sections per (A) copolymer 100 weight section. Moreover, by blending a color and/or a pigment, the latent image of the exposure section can be made to be able to visualize, the effect of the halation at the time of exposure can be eased, and an adhesive property with a substrate can be further improved by blending an adhesion assistant. Furthermore, antihalation agents, such as for example, a 4-hydroxy-4'-methyl chalcone, a configuration amelioration agent, a preservation stabilizing agent, a defoaming agent, etc. can also be blended as other additives.

[0066] The radiation-sensitive resin constituent of solvent this invention is prepared as a constituent solution by filtering with the filter of about 0.2 micrometers of apertures, after dissolving in a solvent at homogeneity so that the concentration of total solids may usually become 10 - 40 % of the weight preferably five to 50% of the weight on the occasion of the use. As a solvent used for preparation of said constituent solution For example, ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Ethylene glycol monoalkyl ether acetate, such as ethylene glycol mono--n-propyl ether acetate and ethylene glycol mono--n-butyl ether acetate; Propylene glycol monomethyl ether, The propylene glycol monoethyl ether, the propylene glycol mono--n-propyl ether, Propylene glycol monoalkyl ether, such as propylene glycol mono--n-butyl ether; Propylene glycol wood ether,

Propylene glycol diethylether, the propylene GURIKORUJI-n-propyl ether, Propylene glycol dialkyl ether, such as propylene GURIKORUJI-n-butyl ether; Propylene-glycol-monomethyl-ether-acetate, Propylene glycol monoethyl ether acetate, propylene glycol mono--n-propyl ether acetate, Propylene glycol monoalkyl ether acetate, such as propylene glycol mono--n-butyl ether acetate; Methyl lactate, Lactate, such as ethyl lactate, lactic-acid n-propyl, and lactic-acid i-propyl; Formic acid n-amyl, Formic acid i-amyl, ethyl acetate, n-propyl acetate, acetic-acid i-propyl, N-butyl acetate, acetic-acid i-butyl, n-pentyl acetate, acetic-acid i-pentyl, Aliphatic series carboxylate, such as propionic-acid i-propyl, propionic-acid n-butyl, and propionic-acid i-butyl; Hydroxyacetic acid ethyl, 2-hydroxy-2-methyl ethyl propionate, 2-hydroxy-3-methyl methyl butyrate, Methoxy ethyl acetate, ethoxy ethyl acetate, 3-methoxy methyl propionate, 3-methoxy ethyl propionate, 3-ethoxy methyl propionate, 3-ethoxy ethyl propionate, 3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl acetate, 3-methyl-3-methoxy butyl propionate, 3-methyl-3-methoxybutyl butyrate, methyl acetoacetate, an ethyl acetoacetate. Other ester, such as methyl pyruvate and pyruvic-acid ethyl; Toluene, Aromatic hydrocarbon, such as a xylene; A methyl ethyl ketone, methyl propyl ketone, Methyl butyl ketone, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, Ketones, such as a cyclohexanone; lactone [, such as amides; gamma-butyrolactone, ], such as N-methyl formamide, N,N-dimethylformamide, N-methyl acetamide, N,N-dimethylacetamide, and N-methyl pyrrolidone, can be mentioned. These solvents are independent, or they are used for them for two or more sorts, mixing.

[0067] In case a resist pattern is formed from the radiation-sensitive resin constituent of formation this invention of a resist pattern As it mentioned above, the prepared constituent solution with proper spreading means, such as rotation spreading, flow casting spreading, and roll coating For example, by applying on substrates, such as a silicon wafer and a wafer covered with aluminum, a resist coat is formed and it heat-treats at the temperature of about 70-160 degrees C beforehand by the case (it is hereafter called "prebake"). After carrying out, it exposes through a predetermined mask pattern. As a radiation used in that case, charged-particle lines, such as X-rays, such as far ultraviolet rays, such as ultraviolet rays, such as i line (wavelength of 365nm), an ArF excimer laser (wavelength of 193nm), and a KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and a synchrotron radiation line, or an electron ray, are used, choosing suitably, corresponding to the class of (B) acid generator. Moreover, exposure conditions, such as light exposure, are suitably selected according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of each additive, etc. In this invention, in order to raise the sensibility of the appearance of a resist coat, heat-treating after exposure (henceforth "postbake") is desirable. Although the heating condition changes according to the combination presentation of a radiation-sensitive resin constituent, the class of additive, etc., it is usually 50-150 degrees C preferably 30-200 degrees C. Subsequently, a predetermined resist pattern is formed by usually developing the exposed resist coat using an alkali developer on the conditions for 10-50 degrees C, and developing time 30 - 200 seconds. As said alkali developer, for example An alkali-metal hydroxide, aqueous ammonia, Monod, G or the Tori-alkylamines, Monod, G, or the Tori-alkanolamines Heterocyclic amine, tetra-alkylammonium hydroxide, a choline, At least one sort of alkaline compounds, such as 1, 8-diazabicyclo [5.4.0]-7-undecene, 1, and 5-diazabicyclo [4.3.0]-5-nonene Usually, the alkaline water solution which dissolved one to 10% of the weight so that it might become 1 - 5% of the weight of concentration preferably is used. Moreover, optimum dose addition of water-soluble organic solvents and surfactants, such as a methanol and ethanol, can also be carried out at the developer which consists of said alkaline water solution. Thus, in using the developer which consists of an alkaline water solution, generally it rinses after development. In addition, since the effect of the basic impurity contained in an environmental ambient atmosphere is prevented on the occasion of formation of a resist pattern, a protective coat can also be prepared on a resist coat.

[0068]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example is given and the gestalt of operation of this invention is explained still more concretely. However, this invention is not restrained at all by these examples. Measurement of Mw and Mn in an example and the example of a comparison and evaluation of each resist were performed in the following way.

It measured using Mw and the GPC column (G2000HXL 2 G3000HXL 1 \*\* [ G4000HXL 1 ]) by Mn TOSOH CORP. with the gel permeation chromatography (GPC) which makes mono dispersion polystyrene a criterion on flow rate a part for / and the elution solvent tetrahydrofuran of 1.0ml, and analysis conditions with a column temperature [ C ] of 40 degrees.

The lower limit (micrometer) of the resist pattern resolved when light exposure which forms Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a resolution (1L1S) design line breadth of 0.26 micrometers in the line breadth of 1 to 1 is made into the optimal light exposure and exposed with this optimal light exposure was made into the resolution (1L1S) of Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S).

The lower limit (micrometer) of the Rhine pattern resolved when light exposure which forms a semi- isolated pattern (1L3S) with a design line breadth [ of a resolution (1L3S) Rhine pattern ] of 0.26 micrometers in the line breadth of 1 to 3 is made into the optimal light exposure and exposed with this optimal light exposure was made into the resolution (1L3S) of a semi- isolated pattern (1L3S).

The lower limit (micrometer) of the diameter of the lower limit section of the contact hole resolved when light exposure from which the diameter of the lower limit section of the contact hole in which a cross section is formed circularly is set to 0.26 micrometers when a resist pattern is formed using a resolution (CH) design dimension 0.26micrometerx0.26micrometer rectangular reticle is made into the optimal light exposure and exposed with this optimal light exposure was made into the resolution (CH) of a contact hole.

In Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) with a pattern configuration (1L1S) design line breadth of 0.26 micrometers When setting [ the line breadth of the upper limit section of the Rhine pattern ] line breadth of Lb and the lower limit section to Lc for the line breadth of La and a center section and it is satisfied with coincidence of  $0.9 \times Lb < La < 1.1 \times Lb$  and  $1.0 \times Lb < Lc < 1.3 \times Lb$ , The pattern configuration (1L1S) of Rhine - and - tooth-space pattern (1L1S) presupposed that it is "good", and when other, the pattern configuration (1L1S) presupposed that it is "poor".

In a semi-isolated pattern (1L3S) with a design line breadth [ of a pattern configuration (1L3S) Rhine pattern ] of 0.26 micrometers. When setting [ the line breadth of the upper limit section of the Rhine pattern ] line breadth of Lb and the lower limit section to Lc for the line breadth of La and a center section and it is satisfied with coincidence of  $0.9 \times Lb < La < 1.1 \times Lb$  and  $1.0 \times Lb < Lc < 1.3 \times Lb$ . The pattern configuration (1L3S) of a semi-isolated pattern (1L3S) presupposed that it is "good", and when other, the pattern configuration (1L3S) presupposed that it is "poor". When setting the diameter of Dt and the lower limit section to Db for the diameter of the upper limit section of the contact hole in which a cross section is formed circularly when a resist pattern is formed using a pattern configuration (CH) design dimension  $0.26 \text{ micrometer} \times 0.26 \text{ micrometer}$  rectangular reticle, and satisfying  $0.7 < Dt/Db < 1.4$ , the pattern configuration (CH) of a contact hole presupposed that it is "good", and when other, the pattern configuration (CH) presupposed that it is "poor".

[0069] (A) It dissolved in propylene-glycol-monomethyl-ether 157g, and the polymerization of the acrylic-acid isobornyl [ which has the radical expressed with example of synthetic composition 1p-acetoxy styrene 108g (0.67 mols) of a copolymer, acrylic-acid t-butyl 32g (0.25 mols), and said formula (7) ]g [ 17 ] (0.08 mols) and 2, and 2'-azobisisobutyronitril 6.6g was carried out at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 hours. The reaction solution was dropped into a lot of hexanes after polymerization termination, and coagulation purification of the generation resin was carried out. Subsequently, after adding propylene-glycol-monomethyl-ether 157g to purification resin again, methanol 157g, triethylamine 74g, and 13g of water were added, and the hydrolysis reaction was performed under boiling point reflux for 8 hours. Then, after carrying out reduced pressure distilling off of a solvent and the triethylamine and dissolving the obtained resin in an acetone, it was dropped at underwater [ a lot of ], the generated white powder was filtered, and it dried at 50 degrees C under reduced pressure overnight. Mw was [ 15,000 and Mw/Mn ] 1.85 and the copolymerization mole ratio of p-hydroxystyrene, acrylic-acid t-butyl, and acrylic-acid isobornyl of this resin was 67:24:9 as a result of  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis. Let this resin be a copolymer (A-1).

[0070] After dissolving acrylic-acid tricyclo deca nil 26g (0.13 mols) which has the radical expressed with synthetic example 2p-hydroxystyrene 86g (0.72 mols), acrylic-acid t-butyl 20g (0.15 mols), and said formula (16) in dioxane 120g, nitrogen gas performed bubbling for 30 minutes. Subsequently, 2 and 2'-azobisisobutyronitril 6.5g was added to this solution, and the polymerization was carried out at 70 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 10 hours. After polymerization termination, the reaction solution was dropped at underwater [ a lot of ], and the generated white powder was filtered and it dried at 50 degrees C under reduced pressure overnight. Mw was [ 13,000 and Mw/Mn ] 1.8 and the copolymerization mole ratio of p-hydroxystyrene, acrylic-acid t-butyl, and acrylic-acid tricyclo deca nil of this resin was 72:16:14 as a result of  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis. Let this resin be a copolymer (A-2).

[0071] As synthetic example 3 monomer, resin was compounded like the synthetic example 2 except having used p-hydroxystyrene 114g (0.71 mols), acrylic-acid t-butyl 19g (0.15 mols), acrylic-acid isobornyl 15g (0.07 mols), and styrene 8g (0.07 mols). Mw was [ 14,000 and Mw/Mn ] 1.6 and the copolymerization mole ratio of p-hydroxystyrene, acrylic-acid t-butyl, acrylic-acid isobornyl, and styrene of this resin was 72:14:7:7 as a result of  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis. Let this resin be a copolymer (A-3).

[0072] After dissolving example of comparison composition 1p-hydroxystyrene 72g, and 57g of t-butyl methacrylate in dioxane 150g, nitrogen gas performed bubbling for 30 minutes. Subsequently, 2 and 2'-azobis (4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) 1.9g was added to this solution, and the polymerization was carried out at 60 degrees C under nitrogen-gas-atmosphere mind for 7 hours. The reaction solution was dropped into a lot of hexanes after polymerization termination, and resin was made to solidify. Then, after remelting resin to dioxane, the actuation made to solidify by the hexane again was repeated several times, the unreacted monomer was removed, resin was filtered, it dried at 50 degrees C under reduced pressure overnight, and white resin was obtained. Mw is [ 27,000 and Mw/Mn of this resin ] 1.8 -- the copolymerization mole ratio of p-hydroxystyrene and t-butyl methacrylate was 61:39 as a result of  $^1\text{H}$ -NMR analysis. Let this resin be a copolymer (a-1).

[0073] oxalic acid after adding G t-BUCHIRUKA-BONE-TO 7.0g under stirring in the solution which dissolved example of comparison composition 2 Pori (p-hydroxystyrene) 12g, and triethylamine 5g in dioxane 50g and stirring at a room temperature in it for 6 hours -- in addition, triethylamine was neutralized. Subsequently, after pure water washed the resin which trickled the reaction solution into underwater [ a lot of ], was made to solidify resin, and was solidified several times, it filtered, it dried at 50 degrees C under reduced pressure overnight, and white resin was obtained. Mw of this resin was what 9,200 and Mw/Mn are 2.8 and has the structure where 30% of the hydrogen atom of the phenolic hydroxyl group in Pori (p-hydroxystyrene) was permuted by the t-butoxycarbonyl group, as a result of  $^{13}\text{C}$ -NMR analysis. Let this resin be a copolymer (a-2).

[0074]

[Example]

After mixing each component shown in one to examples 1-10 and example of comparison 3 table 1 (however, the section is based on weight.) and considering as a homogeneity solution, it filtered with the membrane filter of 0.2 micrometers of apertures, and the constituent solution was prepared. Then, after carrying out the spin coat of the class product solution on a silicon wafer, prebake was performed on the conditions shown in Table 2, and the resist coat of 0.7 micrometers of thickness was formed. Subsequently, by examples 1-9 and the examples 1-3 of a comparison, using stepper NSRby NIKON CORP.2005EX08A, it exposed with the KrF excimer laser (wavelength of 248nm), and exposed with the electron ray in the example 10 using the electron-beam-lithography equipment for the straight-writing made from Hitachi Measuring instrument (acceleration voltage 50KeV). Then, after performing postbake on the conditions shown in Table 2 and carrying out alkali development with a paddle method for 45 seconds at 23 degrees C using a tetramethylammonium hydroxide water solution 2.38% of the weight, it washed and dried with pure water and the resist pattern of a positive type was formed. The evaluation result of each resist is shown in Table 3.

[0075] Each component other than the copolymer in Table 1 is as follows.

Acid generator B-1 : Bis(4-t-buthylphenyl) iodonium nonafluorobutane sulfonate, B-2 : A screw trifluoromethane sulfonate B-5:4-t-butoxy phenyl diphenyl sulfonium 10- (4-t-buthylphenyl)-iodonium 10-camphor sulfonate B - 3:diphenyliodonium 10-camphor sulfonate B-4: -- triphenylsulfonium -- Camphor sulfonate, the B-6:N-(camphor sulfonyloxy) bicyclo [2.2.1] heptane -5, 6-oxy- 2, 3-dicarboxyimide, acid diffusion control agent C- 1:nicotinamide C-2:dicyclohexyl monomethylamine C- 3:Tori n-octyl amine additive D-1: -- bisphenol A D-2:2 and 2-bis(4-t-butoxy phenyl) propane solvent EL : Ethyl lactate EEP : 3-ethoxy ethyl propionate PGMEA : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate [0076]

[Table 1]

表 1

	共重合体 (部)	酸発生剤 (部)	酸拡散制御剤 (部)	添加剤 (部)	溶剤 (部)
実施例 1	A-1 (100)	B-2 (2) B-4 (3)	C-1 (0.05) C-2 (0.2)	—	EL (350) EEP (200)
実施例 2	A-1 (100)	B-1 (2) B-2 (2)	C-3 (0.3)	—	EL (400) EEP (150)
実施例 3	A-1 (100)	B-4 (5)	C-2 (0.3)	—	PGMEA (550)
実施例 4	A-1 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)
実施例 5	A-1 (100)	B-4 (3)	C-1 (0.05) C-2 (0.2)	—	EL (350) PGMEA (200)
実施例 6	A-2 (100)	B-5 (3)	C-1 (0.1) C-3 (0.2)	—	EL (350) EEP (200)
実施例 7	A-2 (100)	B-6 (8)	C-1 (0.3)	D-1 (10)	PGMEA (550)
実施例 8	A-3 (100)	B-2 (2)	C-1 (0.05)	—	EL (350) EEP (200)
実施例 9	A-3 (100)	B-2 (4) B-4 (3)	C-3 (0.4)	—	EL (350) PGMEA (200)
実施例 10	A-3 (100)	B-3 (3)	C-2 (0.5)	D-2 (10)	PGMEA (550)
比較例 1	a-1 (100)	B-1 (2) B-2 (2)	C-3 (0.3)	—	EL (400) EEP (150)
比較例 2	a-1 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)
比較例 3	a-2 (100)	B-2 (2) B-3 (3)	C-1 (0.05) C-3 (0.3)	—	EL (550)

[0077]

[Table 2]

表 2

	共重合体	露光用放射線	プレベーク		ポストベーク	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例 1	A-1	KrFエキシマレーザー (波長248nm)	130	90	130	90
実施例 2	A-1	同上	140	90	145	90
実施例 3	A-1	同上	130	90	140	90
実施例 4	A-1	同上	90	90	110	90
実施例 5	A-1	同上	140	90	145	90
実施例 6	A-2	同上	130	90	140	180
実施例 7	A-2	同上	110	90	130	90
実施例 8	A-3	同上	130	90	150	60
実施例 9	A-3	同上	130	90	140	120
実施例 10	A-3	電子線 (加速電圧50KeV)	130	90	140	90
比較例 1	a-1	KrFエキシマレーザー (波長248nm)	140	90	145	90
比較例 2	a-1	同上	90	90	110	90
比較例 3	a-2	同上	90	90	110	90

[0078]  
[Table 3]

表 3

	共重合体	解像度 (μm)			パターン形状		
		1L1S	1L3S	CH	1L1S	1L3S	CH
実施例 1	A-1	0.24	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例 2	A-1	0.20	0.22	0.24	良好	良好	良好
実施例 3	A-1	0.24	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 4	A-1	0.23	0.23	0.26	良好	良好	良好
実施例 5	A-1	0.22	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 6	A-2	0.20	0.22	0.26	良好	良好	良好
実施例 7	A-2	0.24	0.23	0.25	良好	良好	良好
実施例 8	A-3	0.20	0.24	0.24	良好	良好	良好
実施例 9	A-3	0.23	0.22	0.25	良好	良好	良好
実施例 10	A-3	0.24	0.24	0.26	良好	良好	良好
比較例 1	a-1	0.24	0.30	0.26	良好	不良	不良
比較例 2	a-1	0.26	0.30	0.28	不良	良好	不良
比較例 3	a-2	0.30	0.32	0.32	不良	不良	良好

[0079]

[Effect of the Invention] In any [ of Rhine - and - tooth-space pattern, an isolated pattern, and a contact hole ] case, the radiation-sensitive resin constituent of this invention can resolve the pattern of a good configuration with high resolution, can respond to versatility, and, moreover, can respond effective in various kinds of radiations like ultraviolet rays, far ultraviolet rays, an X-ray, or a charged-particle line. Therefore, the radiation-sensitive resin constituent of this invention can be used very suitably as a chemistry magnification mold positive resist for semiconductor device manufacture expected that detailed-ization will advance further from now on.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CORRECTION OR AMENDMENT

---

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law

[Section partition] The 2nd partition of the 6th section

[Publication date] December 18, Heisei 14 (2002. 12.18)

[Publication No.] JP,11-65120,A

[Date of Publication] March 5, Heisei 11 (1999. 3.5)

[Annual volume number] Open patent official report 11-652

[Application number] Japanese Patent Application No. 9-233255

[The 7th edition of International Patent Classification]

G03F 7/039 601

7/004 503

H01L 21/027

[FI]

G03F 7/039 601

7/004 503 A

H01L 21/30 502 R

[Procedure revision]

[Filing Date] September 30, Heisei 14 (2002. 9.30)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

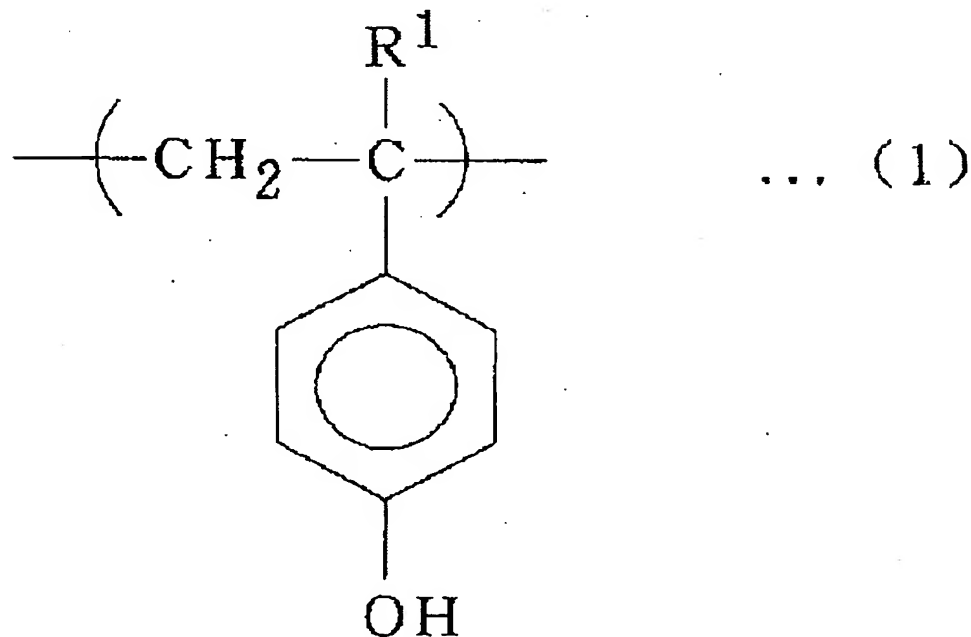
[Item(s) to be Amended] 0005

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0005]

[Formula 1]

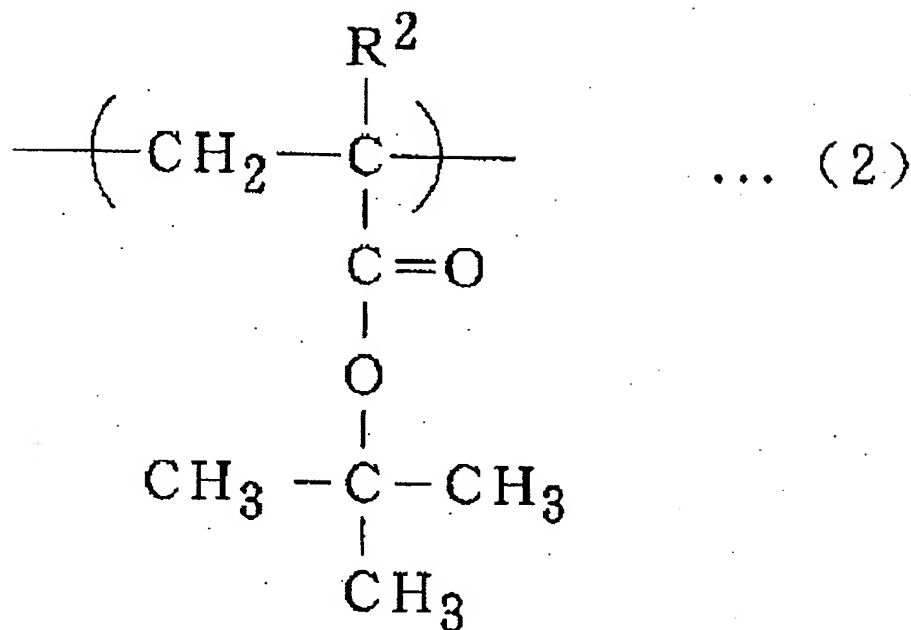


---

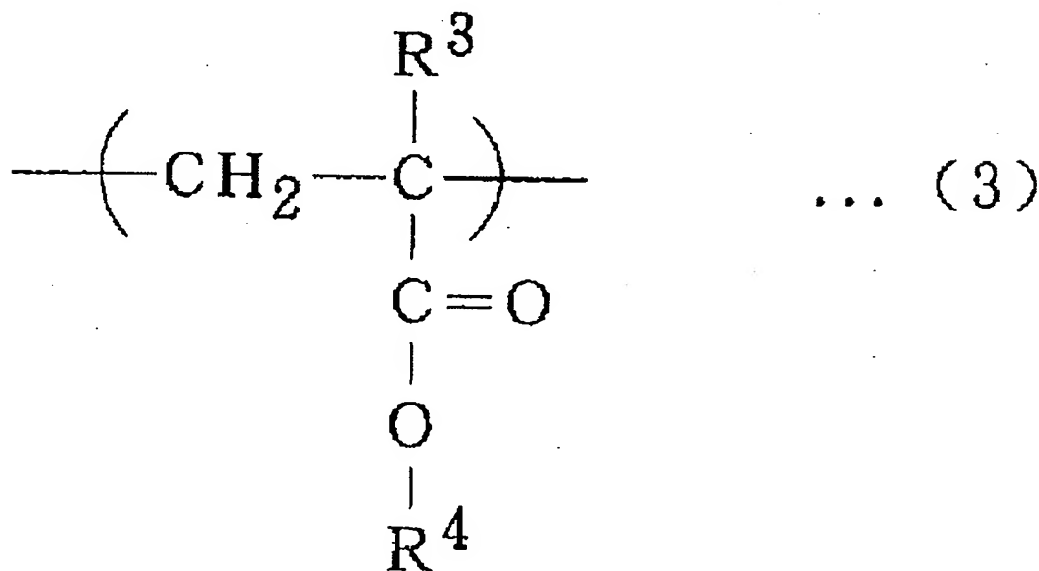
[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0007  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]  
 [0007]  
 [Formula 2]



[Procedure amendment 3]  
 [Document to be Amended] Specification  
 [Item(s) to be Amended] 0009  
 [Method of Amendment] Modification  
 [Proposed Amendment]  
 [0009]  
 [Formula 3]



[Translation done.]